

公開特許公報

昭52—89685

⑪Int. Cl.²

識別記号

⑫日本分類

庁内整理番号

⑬公開 昭和52年(1977)7月27日

C 07 F 9/15

16 E 48

7431—44

C 07 F 9/21

95 A 0

6811—25

C 08 K 5/52

25(1) A 261.4

7438—48

発明の数 1

審査請求 有

(全14頁)

⑭難燃作用化合物

アーバー・ヨストブウ・ルバー
ド2828番

⑮特 願 昭52—4060

⑯出 願 人 ミシガン・ケミカル・コーポレ
イション

⑰出 願 昭52(1977)1月19日

アメリカ合衆国イリノイ州6060

優先権主張 ⑱1976年1月19日⑲アメリカ国

6シカゴ・ノース・リバーサイ

⑳650172

ドプラザ2番

㉑発 明 者 ジエイムズ・アンドルー・アル
ブライト

㉒代 理 人 弁理士 山下白

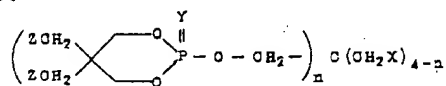
アメリカ合衆国ミシガン州アン

明 細 書

1. 発明の名称 難燃作用化合物

2. 特許請求の範囲

1) 式



(式中各Zは独立して水素およびハロゲンよりなる群から選ばれ、各Xは独立して水素、ハロゲンおよびヒドロキシルよりなる群から選ばれるがただし少なくとも1個のXはヒドロキシルであり、Yは酸素および硫黄よりなる群から選ばれそしてnは1～3の整数である)の化合物。

2) 各Zが独立してハロゲンよりなる群から選ばれ、各Xが独立してハロゲンおよびヒドロキシルよりなる群から選ばれるがただし少なくとも1個のXはヒドロキシルであり、そして

Yが酸素である、前記第1項記載の化合物。

3) 各Zが独立して塩素および臭素を包含する群から選ばれ、そして各Xが独立して塩素、臭素およびヒドロキシルよりなる群から選ばれるがただし少なくとも1個のXはヒドロキシルである、前記第2項記載の化合物。

4) nが1～2の整数である、前記第3項記載の化合物。

5) nが1である前記第3項記載の化合物。

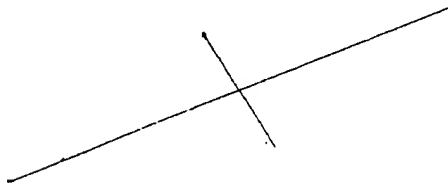
6) 2 - (2',2' - ビス(プロモメチル) - 3' - ヒドロキシプロポキシ) - 5,5 - ビス(プロモメチル) - 2 - オキソ - 1,3,2 - ジオキソホスホリナン、2 - (2',2' - ビス(クロロメチル) - 3' - ヒドロキシプロポキシ) - 5,5 - ビス(クロロメチル) - 2 - オキソ - 1,3,2 - ジオキソホスホリナン、2 - (2',2' - ビス(ヒドロキシメチル) - 3' - プロモプロポキシ

シ) - 5,5 - ビス (プロモメチル) - 2 - オキサ - 1,3,2 - ジオキサホスホリナン、2 - (2',2' - ビス (ヒドロキシメチル) - 3' - クロロプロポキシ) - 5,5 - ビス (クロロメチル) - 2 - オキサ - 1,3,2 - ジオキサホスホリナン、2',2' - ビス (ヒドロキシメチル) - 1',3' - ビス (5,5 - ビス (プロモメチル) - 2 - オキサ - 1,3,2 - ジオキサホスホリナン) プロパンおよび 2',2' - ビス (ヒドロキシメチル) - 1',3' - ビス (5,5 - ビス (クロロメチル) - 2 - オキサ - 1,3,2 - ジオキサホスホリナン) プロパンから選ばれた前記第 1 項記載の化合物。

7) ポリウレタンおよびステレン重合体よりなる群から選ばれた重合体および前記第 1 項記載の化合物の燃焼作用を包含する、重合体組成物。

- 3 -

2 - オキサ - 1,3,2 - ジオキサホスホリナン、2 - (2',2' - ビス (ヒドロキシメチル) - 3' - クロロプロポキシ) - 5,5 - ビス (クロロメチル) - 2 - オキサ - 1,3,2 - ジオキサホスホリナン、2',2' - ビス (ヒドロキシメチル) - 1',3' - ビス (5,5 - ビス (プロモメチル) - 2 - オキサ - 1,3,2 - ジオキサホスホリナン) プロパンおよび 2',2' - ビス (ヒドロキシメチル) - 1',3' - ビス (5,5 - ビス (クロロメチル) - 2 - オキサ - 1,3,2 - ジオキサホスホリナン) プロパンよりなる群から選ばれた、前記第 7 項記載の重合体組成物。



- 8 -

8) 各 Z が独立して塩素および臭素を包含する群から選ばれ、各 X が独立して塩素、臭素およびヒドロキシルよりなる群から選ばれるがただし少なくとも 1 個の X はヒドロキシルであり、そして Y が酸素である、前記第 7 項記載の重合体組成物。

9) n が 1 ~ 2 の整数である、前記第 8 項記載の重合体組成物。

10) 化合物が 2 - (2',2' - ビス (プロモメチル) - 3' - ヒドロキシプロポキシ) - 5,5 - ビス (プロモメチル) - 2 - オキサ - 1,3,2 - ジオキサホスホリナン、2 - (2',2' - ビス (クロロメチル) - 3' - ヒドロキシプロポキシ) - 5,5 - ビス (クロロメチル) - 2 - オキサ - 1,3,2 - ジオキサホスホリナン、2 - (2',2' - ビス (ヒドロキシメチル) - 3' - プロポキシ) - 5,5 - ビス (プロモメチル) -

- 4 -

3. 発明の詳細な説明

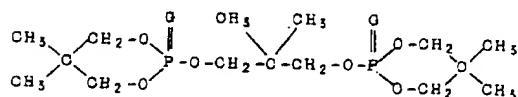
本発明は 1 ~ 5 個の 1,3,2 - ジオキサホスホリナン塩を含有する炭含有酸である化合物に関する。本発明の範囲内の化合物はポリウレタンおよびポリステレン重合体組成物に対する難燃剤として有用である。

過去数年の間、多数の難燃剤がほとんど同数の可燃性物質に関して使用すべく開発された。例えば紙および木材のようなセルロース性物質および例えばポリオレフィン、ポリウレタンおよびポリステレンのような重合体物質は難燃剤が開発された材料の二例にすぎない。ある可燃性物質群例えば台成タイプの重合体に対して、当業者はある難燃作用添加物は他の難燃作用添加物よりも重合体および重合体組成物において一層有効であるということに以前から気付いていた。これは重合体または重合体組成物中の

- 5 -

任意の離燃剤の効率は添加剤の離燃化能力によつてのみならず、重合体または重合体組成物の他の物理的または機械的性質を改善または変性するかまたは少なくともそれを減じないという添加剤の能力によつてもまた決定されるからである。従つて、ほとんどの離燃剤がハロゲンおよび燐原子を含有しているという事なる事實は、任意のハロゲンまたは燐含有化合物がすべての重合体系またはいずれかの重合体系に対してさへも有用な離燃特性を付与するということを実証するものではない。更に、当業者が多くの重合体物質の離燃性を改善する場合に、それらは同時に重合体のその他の性質例えば光安定性、加工性、および屈曲、引張りおよび衝撃強度に対する影響を最小ならしめつつ必要な離燃化を与えることが要求されている。また耐久的持続効果を有する離燃剤を提供することもまた、離

- 7 -



(式中Rは酸素および硫黄よりなる群から選ばれる)の化合物を開示している。この米国特許により開示された範囲内の有機燐化合物は防炎性可塑剤、安定剤、合成潤滑剤、力伝達流体、潤滑油添加剤、殺虫剤および他の有機燐化合物製造のための中間体として有用である。

米国特許第3,890,409号明細書は式

$$\left(\begin{array}{c} \text{R}_1 \quad \text{CH}_2\text{-O} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \quad \parallel \\ \text{C} \quad \text{P} \quad \text{O-} \end{array} \right)_m \text{Y}$$

[式中R₁およびR₂はそれぞれ独立に水素または1-5個の炭素原子を含有するアルキルであり、そしてmはなにかんずく1であつてもよく、そしてYはなにかんずく

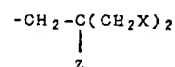
- 9 -

燃剤分野の当業者の希望であつた。すべての前記の考慮をバランスさせしめてそれによつて良好な離燃剤特性ならびに満足すべきその他の性質のバランスを有する重合体組成物を開発することは、従つて、過去においては高度の発明技術の要を必要としし現在でもそれを必要としつづけている課題である。

特に米国特許第3,784,592号明細書は、3モルのジプロモネオペンテルグリコールを1モルのオキシ塩化燐と反応させてトリス(2,2-ビス(プロモメチル)-3-プロパノール)ホスファートを生成させることができるということを開示しているが、この化合物は本発明の新規な反応性離燃作用化合物とは非常に異つた構造を有するものである。

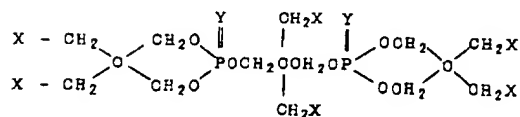
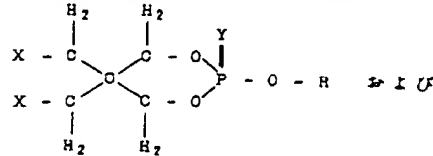
米国特許第2,952,701号明細書はなにかんずく式

- 8 -



(式中各Xは独立して塩基または臭素でありそしてZは1-4個の炭素原子を有するアルキルまたは-OR₂XであつてそのXは前記定義の通りである)であることができしめてmは0または1の整数である)の化合物を示している。これらの化合物は有用な離燃剤として開示されている。

ドイツ特許第2,262,556号明細書は式



- 10 -

(式中Rはなかなずく $C_1\sim C_{10}$ アルキル、 $C_1\sim C_{10}$ ハロゲンアルキルおよび $C_1\sim C_{10}$ ヒドロキシアルキルを被わし、Xはハロゲン例えば好ましくは臭素を被わし、Rは好ましくはなかなずく $C_1\sim C_4$ ハロアルキルであり、Yは酸基または硫黄好ましくは酸基である)の離燃作用ハロゲン化ネオペンチルグリコールモノホスフェートおよびジホスフェートエステルを開示している。

先行技術として掲げられた前記米国およびドイツ特許発明において^はそれぞれの化合物が2'-炭素原子に結合したメチロール置換基を含有するということは開示していない。離燃剤分野の当業者は知得しているように、化合物のハロゲンまたは水素原子に対するヒドロキシル基の無差別置換は炭素置換されたヒドロキシル置換化合物の加水分解安定性および熱安定性の顕著な低下を生ずる。しかしながら、高度の発明技術の便

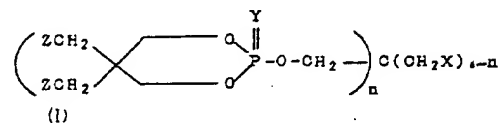
- 11 -

ゲンおよびヒドロキシルよりなる群から選ばれるがただし少くとも1個のXはヒドロキシルであり、Yは酸基および硫黄を包含する群から選ばれそして α は1~3の整数である)の化合物に関する。^{また}ポリウレタンおよびポリステレンよりなる群から選ばれた重合体および前記化合物の離燃作用を含有する重合体組成物もまた本発明の範囲内である。

本発明の範囲内の離燃作用化合物は前記式Iを有しているが、ここに各Zは独立して水素およびハロゲン、そして好ましくはハロゲン、そしてより好ましくは塩素および臭素よりなる群から選ばれ、各Xは独立して水素、ハロゲンおよびヒドロキシル、好ましくはハロゲンおよびヒドロキシル、そしてより好ましくは塩素、臭素およびヒドロキシルよりなる群から選ばれるがただし少くとも1個のXはヒドロキシルであ

用によつて、ハロゲンまたは水素原子のヒドロキシル基置換を行ないそしてなお非ヒドロキシル含有化合物の基本的物理的性質を保持させることが可能である。この発明技術の総合的結果は、従つて重合体鎖例えばポリウレタンまたはポリエステル中に反発的に結合されることができそしてそれによつて離燃剤の移動および従つて重合体組成物の離燃性損失を低減させることのできる反応性離燃剤を製造できるということである。この結果は離燃剤技術では長い間探求されそして強く所望されていたものである。

要約すれば、本発明は式

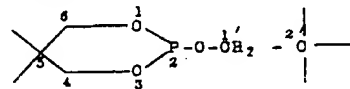


(式中各Zは独立して水素およびハロゲンよりなる群から選ばれ、各Xは独立して水素、ハロ

- 12 -

り、Yは酸基および硫黄よりなる群から選ばれるが好ましくはこれは酸基であり、そして α は1~3、好ましくは1~2そしてより好ましくは1の整数である。例示のみの目的で、後記表Iは式Iの範囲内の化合物の理解を更に助けるように意図されている。

本発明の範囲内の化合物の命名に使用されている数字記号は、次式を参照することにより確認することができる。ここには複素環員ならびに架橋基環員が番号づけされている。



3個の代表的化合物は、2-(2',2'-ビス(プロモメチル)-5'-ヒドロキシプロボキシ)-5,5-ビス(プロモメチル)-2-オキサ-1,3,2-ジオキサホスホリナン、2',2'-ビス(ヒドロキシメチル)-1',3'-ビス(5,5-ビ

- 13 -

- 14 -

ス(プロモメチル)-2-オキサ-1,5,2-ジオキサホスホリナン)プロパンおよび2'-ヒドロキシメチル-1',5'-ビス(5,5-ビス(プロモメチル)-2-オキサ-1,5,2-ジオキサホスホリナン)-2'- (5,5-ビス(プロモメチル)-2-オキサ-1,5,2-ジオキサホスホリナン-2-メトキシ)プロパンである。

次のものは本発明の範囲内の好ましい化合物の若干である。

2-(2',2'-ビス(プロモメチル)-5'-ヒドロキシプロボキシ)-5,5-ビス(プロモメチル)-2-オキサ-1,5,2-ジオキサホスホリナン、

2-(2',2'-ビス(クロロメチル)-5'-ヒドロキシプロボキシ)-5-ビス(クロロメチル)-2-オキサ-1,5,2-ジオキサホスホリナン、

2-(2',2'-ビス(ヒドロキシメチル)-5'-プロモプロボキシ)-5,5-ビス(プロモメチル)-2-オキサ-1,5,2-ジオキサホスホリナン、

2-(2',2'-ビス(ヒドロキシメチル)-5'-クロロプロボキシ)-5,5-ビス(クロロメチル)-2-オキサ-1,5,2-ジオキサホスホリナン、

2',2'-ビス(ヒドロキシメチル)-1',5'-ビス(5,5-ビス(プロモメチル)-2-オキサ-1,5,2-ジオキサホスホリナン)プロパンおよび

2',2'-ビス(ヒドロキシメチル)-1',5'-ビス(5,5-ビス(クロロメチル)-2-オキサ-1,5,2-ジオキサホスホリナン)プロパン。

-15-

表 I

化合物	n	X	X	X	Y	Y	Y	Z	Z	Z	Z	Z	Z
1	1	Br	Br	OH	O	-	-	Br	Br	-	-	-	-
2	1	Cl	Cl	OH	O	-	-	Cl	Cl	-	-	-	-
3	1	Br	OH	OH	O	-	-	Br	Br	-	-	-	-
4	1	Cl	OH	OH	O	-	-	Cl	Cl	-	-	-	-
5	2	OH	OH	-	O	O	-	Br	Br	Br	Br	-	-
6	2	OH	OH	-	O	O	-	Cl	Cl	Cl	Cl	-	-
7	3	OH	-	-	O	O	O	Br	Br	Br	Br	Br	Br
8	3	OH	-	-	O	O	O	Cl	Cl	Cl	Cl	Cl	Cl
9	2	OH	Br	-	O	O	-	Br	Br	Cl	Cl	-	-
10	2	OH	Cl	-	O	O	-	Br	Br	Cl	Cl	-	-
11	2	OH	OH	-	O	O	-	Br	Br	Cl	Cl	-	-
12	3	OH	-	-	O	O	O	Br	Br	Br	Br	Cl	Cl
13	3	OH	-	-	O	O	O	Br	Br	Cl	Cl	Cl	Cl
14	1	OH	OH	OH	O	-	-	Br	Br	-	-	-	-
15	1	OH	OH	OH	O	-	-	Cl	Cl	-	-	-	-

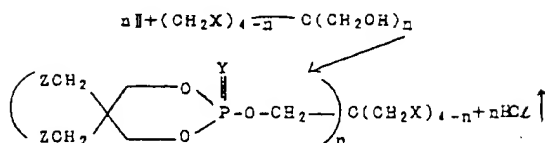
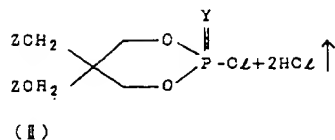
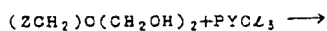
-17-

-16-

化合物	n	X	X	X	Y	Y	Y	Z	Z	Z	Z	Z	Z
16	1	Br	Cl	OH	O	-	-	Br	Br	-	-	-	-
17	1	Br	Cl	OH	O	-	-	Cl	Cl	-	-	-	-
18	2	OH	Br	-	O	O	-	Br	Br	Br	Br	-	-
19	2	OH	Cl	-	O	O	-	Cl	Cl	Cl	Cl	-	-
20	2	OH	Cl	-	O	O	-	Br	Br	Br	Br	-	-
21	1	Br	Br	OH	S	-	-	Br	Br	-	-	-	-
22	1	Cl	Cl	OH	S	-	-	Cl	Cl	-	-	-	-
23	2	OH	OH	-	S	S	-	Br	Br	Br	Br	-	-
24	2	OH	OH	-	S	S	-	Cl	Cl	Cl	Cl	-	-
25	3	OH	-	-	S	S	S	Br	Br	Br	Br	Br	Br
26	1	OH	H	H	O	-	-	H	H	-	-	-	-
27	1	OH	Br	Br	O	-	-	H	H	-	-	-	-
28	1	OH	H	H	O	-	-	Br	Br	-	-	-	-
29	1	OH	H	H	S	-	-	H	H	-	-	-	-
30	5	OH	-	-	O	O	O	H	H	H	H	H	H

本発明の範囲内の化合物は次記

-18-



(式中 n 、 X 、 Y および Z は前記定義のとおりである) による一時的反応に従つて製造される。一般に等モル量のジハロネオペンテルグリコールおよびオキソ塩化炭または三塩化炭を、約 0° ~ 約 120°C の温度で、理論量の塩化水素が発生するまで反応させる。この反応は溶媒の存在下またはそれなしで行なうことができる。溶媒の例としてはベンゼン、トルエンおよびクロロホルムがあげられる。炭素量の金属塩または酸化

Fig. -19-

発生するまで処理する。

最終目的生成物の物理的条件に応じて、種々の後反応処理を使用することができる。液体状最終生成物の場合には、その液体状生成物を水性アンモニアで洗つてすべての残存酸性を除去する。水性アンモニア洗浄の次には水洗を行なう。洗つた生成物を標準的技術例えば約 100° ~ 約 130°C の温度で恒量が達成されるまで乾燥させる。

固体生成物が得られる場合には、その固体生成物を当業者には周知の技術例えば固体生成物を水または有機溶媒例えばベンゼン、トルエン、メタノール、エタノールその他による洗浄または前記溶媒からの再結晶によつて精製することができる。次いでこの精製された固体生成物を標準技術例えば約 50° ~ 約 150°C の温度で恒量となるまで乾燥させる。

Fig. -21-

物例えば酸化マグネシウム、塩化マグネシウム、酸化カルシウム、塩化カルシウム、塩化チタンまたは酢酸バナジウムまたは化学量論的量の有機弱塩基性酸受容剤例えばピリジンまたはトリエチルアミンを使用して反応の完結を促進させることができる。次いで粗生成物たる 5,5-ビス(ハロメチル)-2-オキサ-2-クロロ-1,3,2-ジオキサホスホリランを所望の化学量論的比率の所望のポリオール例えばペンタエリスリトール、ジプロネオペンテルグリコール、モノクロロペンタエリスリトールその他と共に、ジハロネオペンテルグリコールとオキソ塩化炭または三塩化炭との間の最初の反応における同一の反応環境および条件(すなわち約 0° ~ 約 120°C の反応温度、溶媒の存在または不存在および金属炭または第三級アミン塩基の存在または不存在)を使用して、塩化水素の理論量が

Fig. -20-

本発明の化合物は重合体形成中の離脱剤として有用である。本発明に適用可能な重合体は、可塑性および剛性のフォームおよびエラストマーを含めてポリウレタン、およびステレン重合体例えば結晶性および高衝撃性の両者を含めてポリステレンおよびステレン共重合体およびターポリマー例えばステレン-アクリロニトリル共重合体、ステレン-ブタジエン共重合体、およびアクリロニトリル-ブタジエン-ステレンターポリマーよりなる。本発明に適用可能な前記重合体に関するそれ以上の記載は、[Modern Plastics Encyclopedia] 第 5 2 巻第 10 人号 (1975 年) に見出すことができ、前記刊行物は本明細書に参照として包含される。

本発明の範囲内の離脱剤はヒドロキシル基を含有しているから、前記離脱剤は重合体鎖中に反応しそしてそれによつて持続性離脱化重合体

Fig. -22-

組成物を与えるような重合体系中で特に望ましいはずである。反応性ヒドロキシル基が重合体鎖中に結合しうる重合体系としては、飽和および不飽和ポリエステル、両方のポリエステル、可塑性および剛性フォームおよびニラストマーを含むポリウレタン、セルロース重合体例えば綿、およびセルロース-ポリエステル重合体例えば50/50、65/35および35/65綿/ポリエステルブレンド、およびエポキシドがあげられる。

本発明の範囲内の難燃剤は機率的なまたは当業者には周知の技術によつて前記重合体中に導入またはそれに適用することができる。例えば、J.M.ライオンズ氏著「The Chemistry and Use of Fire Retardants」(1970年版)およびZ.E.ジョルズ氏著「Bromine and Its Compounds」(1966年版)を参照することができる。

— 23 —

を著しく強化する。これら「強化剤」は周期律表の第ⅣAおよびⅤA族の酸化物またはハロゲン化物すなわちアンチモン、ビスマス、砒素、錫、鉛、ゲルマニウムの酸化物およびハロゲン化物、例えばオキソ塩化アンチモン、塩化アンチモン、酸化アンチモン、酸化第二錫、塩化第二錫、酸化第一砒素、塩化第一砒素その他および有機および無機の銅、銀、硼素および硫黄化合物例えばトリフェニルホスフェート、銅酸アンモニウム、亜硫酸塩、チオ尿素、尿素、硫化第二錫その他、およびチタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、ニオブウム、モリブデン、銅、亜鉛、マグネシウムの酸化物およびハロゲン化物例えば二酸化チタン、塩化チタン、五酸化バナジウム、臭化クロム、酸化第一マンガン、三酸化モリブデン、モリブデン酸アンモニウム、および前記のもの水化物例えば酸化第一錫水

— 25 —

本発明の組成物および本発明の方法に使用される難燃剤の量は、そのようにして得られた組成物中に測定可能な難燃性を生成させるに必要な量である。特定の化合物およびそれと組合せる特定の重合体によつて、本発明の組成物および方法中に使用される難燃剤の量は全組成物重量基準で約5%までの任意の量またはそれ以上となりうる。ほとんどの組成物に対しては、難燃剤は全組成物重量の約1〜約25重量%を形成する。

本発明の範囲内の難燃作用化合物の他に、重合体の難燃性をいわゆる「相乗剤」または強化剤の使用によつて更に強化することができる。この相乗剤は式1の化合物と共に使用した場合にはそれらの間の協働作用を促進しそして別々にどちらか一方の成分を使用した場合の難燃性に比べて得られるプラスナック組成物の難燃性

— 24 —

和物、鉛水合物およびそれらの組合せを包含する。好ましい強化剤はアンチモン、砒素およびビスマスの酸化物である。しかし例えば着火によつて分解する際にこれらの酸化物を生成するようなすべての化合物が適当である。いくつかの有機アンチモン塩塩が特に好ましい。米国特許第3,205,196号明細書に開示された強化剤もまた使用するに適当である。酸化アンチモンは現在本発明に使用するに好ましいアンチモン化合物である。しかし多くのアンチモン化合物が適当であり、無機アンチモン化合物としては硫化アンチモン、亜アンチモン酸ナトリウム、亜アンチモン酸カリウムその他があげられる。多くの有機アンチモン化合物例えば米国特許第2,996,528号明細書に開示の有機銅のアンチモン塩およびそれらの五価誘導体が適当である。この種の化合物としては酪酸アンチモン、バレ

— 26 —

リアン酸アンチモン、カブロン酸アンチモン、ヘブテル酸アンチモン、カブリル酸アンチモン、ベラルゴン酸アンチモン、カブリン酸アンチモン、桂皮酸アンチモン、アニス酸アンチモンおよびそれらの五価ジハライド誘導体がある。同様に米国特許第 2,993,924 号明細書に開示の亜アンチモン酸およびそれらの五価誘導体のエステル例えば亜アンチモン酸トリス(2-オクタール)、亜アンチモン酸トリス(2-エチルヘキシル)、亜アンチモン酸トリベンジル、亜アンチモン酸トリス(β -クロロエチル)、亜アンチモン酸トリス(β -クロロプロピル)、亜アンチモン酸トリス(β -クロロブチル)およびそれらの五価化合物、環状アンチモナイト例えばトリメチロールプロパンアンチモナイト、ペンタエリスリトールアンチモナイトおよびグリセロールアンチモナイトがある。相当

- 27 -

例えば「Modern Plastics Encyclopedia」同上の第 665 ~ 668 頁に列記されているもの、燐安定剤、光安定剤および充填剤がある。

この技術のうちで充填剤には、限定的ではないが、例えばガラス、カーボン、セルロース性充填剤(木材粉末、コルクおよび殻粉)、炭酸カルシウム(チョーク、石灰石および沈降性炭酸カルシウム)、金属フレーク、金属酸化物(アルミナ、酸化ベリリウムおよびマグネシア)、金属粉末(アルミニウム、ブロンズ、鉛、ステンレススチールおよび亜鉛)、混合物(粉末混合物および弾性可塑体ブレンド、シリカ生成物(凝縮土、ノバキュライト、石英、砂、トリボリ、フュームドコロイド状シリカ、シリカエアロゲル、圧式法シリカ)、硅酸塩(アスベスト、カオリナイト、珪母、カスミ石、閃長石、タルク、ウォラストナイト、凝縮アルミニウムおよび

- 28 -

特開 昭52-89685 (8)

する硫酸およびビスマス化合物もまた使用しうる。

米国特許第 3,250,196 号、同第 2,996,528 号および同第 2,993,924 号各明細書はすべての意図および目的のために本明細書中で参照として考慮されるべきである。限定することなしに、好ましい強化剤としては、 Sb_2O_3 、 Sb_2Cl_5 、 $SbBr_3$ 、 SbI_3 、 $SbOC_2H_5$ 、 As_2O_3 、 As_2O_5 、 $ZnBO_3$ 、 $3Ba_2O_4 \cdot H_2O$ 、 $2ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot 3.5H_2O$ および酸化第一錒水和物がある。一層好ましい強化剤は三酸化アンチモンである。

特定の結果の達成が所望されている場合には本発明の組成物中に他の物質を使用することもまた本発明の範囲内である。限定的ではないがそのような物質としては接着促進剤、酸化防止剤、帯電防止剤、抗菌生物剤、着色剤、(本明細書記載の新規の群の酸化剤の他に) 酸化剤例

- 28 -

び硫酸カルシウム) および無機化合物例えば亜鉄酸バリウム、硫酸バリウム、二硫化モリブデンおよび炭化硅素などをあげることができる。

充填剤を含めて前記物質は前掲「Modern Plastics Encyclopedia」中により完全に記載されておりそしてこの出版物は本明細書中に参照として包含される。

本発明の組成物中に使用される前記物質の量は、本発明の組成物から導かれる所望の結果に実質的な悪影響を与えない任意の量でありうる。すなわち使用される量は、全組成物重量基準で 0% からその組成物をプラスチック物質として分類しうる% まででありうる。一般にそのような量は約 0% ~ 約 75%、更に詳しくは約 1% ~ 約 50% である。

次の実施例は更に例示する目的のみのために与えられており、開示されている発明の限定を

- 30 -

意図したものではない。特記されていない限りはすべての温度は℃で表わされており、すべての重量はgで表わされており、そしてすべての容積はmlで表わされている。

例 1 (表1の化合物1の製造)

冷却器、攪拌機および温度計を付した5Lのフラスコに、1048gのジブromオペンチルグリコール、614gのオキシ塩化銅および3gの酸化マグネシウムを仕込んだ。この混合物を60℃に攪拌加熱し、その温度に2時間保持した。この温度を徐々に85℃に上昇させ、そして85℃に3時間保ち、そして次いで995gのジブromオペンチルグリコールを加えた。この混合物を100℃に加熱しそして5時間保持した。60℃に冷却後、1600mlのメタノールを加えた。白色固体が分離した。500mlの水を加えた。伊過しそして乾燥させた後、119°

- 31 -

ーター真空下に更に5 $\frac{3}{4}$ 時間100℃に保持した。その後、この反応生成物を50℃に冷却し、そして水性アンモニア溶液で洗った。この生成物を室温まで冷却し、50℃で水洗し、アセトンに溶解させそして乾燥した。この収量は143g(45%)であつた。元素計算値47.5、元素実測値50.52%、ヒドロキシル数計算値222、ヒドロキシル数実測値175、酸価は検出されず。

同様の方法で本発明内の他の隆燃剤例えば

2-(2',2'-ビス(クロロメチル)-5'-ヒドロキシプロポキシ)^(-5,5-)ビス(クロロメチル)-2-オキシ-1,3,2-ジオキサホスホリナン、

2-(2',2'-ビス(ヒドロキシメチル)-3'-クロロプロポキシ)-5,5-ビス(クロロメチル)-2-オキサ-1,3,2-ジオキサホスホリナン、

~122℃の融点を有する1602gの白色固体が得られた。この物質はNMR分析により同定されそして95%以上の純度を有していることが見出された。

例 2 (表1の化合物3の製造)

ジブromオペンチルグリコール(1645g)、0.3gの酸化マグネシウムおよび96.3gのオキシ塩化銅を冷却器、攪拌機および温度計を付した500mlフラスコ中で100℃に加熱した。この温度を半時間かけて100℃に上昇せしめ、そして200℃に2時間保持した。100℃でアスピレーターに半時^間結合させた。反応した生成物をアスピレーター真空下に室温まで冷却した。モノブromペンタエリスリトール(125g)を加えた。得られた混合物を100°~105℃に加熱した。100℃に半時間置いた後、アスピレーターに接続し、そしてこの反応をアスピレ

- 32 -

2',2'-ビス(ヒドロキシメチル)-1',3'-ビス(5,5-(ブromメチル)-2-オキサ-1,3,2-ジオキサホスホリナン)プロパン、および
2',2'-ビス(ヒドロキシメチル)-1',3'-ビス(5,5-ビス(クロロメチル)-2-オキサ-1,3,2-ジオキサホスホリナン)プロパンを製造することができる。

例 3

次の基本処方を使用してフォームを製造した。

成 分	重 量 部
ポリオール(a)	100
シリコーングリコール表面活性剤(b)	2
トリクロロフルオロメタン(c)	35
ポリイソシアネート(d)	135

(注)(a) アルカノールアミンポリオール、分子

量数約3500、ヒドロキシル数約530、

- 33 -

- 34 -

Thanol R 350-Xの商品名のポリオール、ジエファーン・ケミカル・カンパニー製品。

(b) Dow Corning 193 の商品名の表面活性剤、ダウ・コーニング・コーポレーション製品。

(c) Freon 11B の商品名のトリクロロフルオロメタン、デュボン社製品。

(d) 重合体状芳香族イソシアネート、有効NCO 3.15%、Moodur MRSの商品名のポリイソシアネート、モーベイ・ケミカル・カンパニー製品。

ポリオール、表面活性剤およびフルオロカーボン発泡剤を1000gのポリオールをベースとしたマスターバッチ中で合して、発泡剤の損失を最小にさせる。

フォーム製造には次の方法が使用された。

-35-

6. この混合物を5ポンドの未処理紙製タプに注いでそして膨張せしめた。

フォームにしわがなくなりそしてそれが実質的に硬化した後、少なくとも7日間放置しそれから前記フォームを密度指数試験 (ASTM D-2863-74) に付した。

前記試験の結果は表Ⅱに報告されている。

同一操作を使用して異つた負荷水準でそして時にはまた異つた可燃剤添加物をも含有させた他のフォームを製造した。これらのフォームもまた前記フォームと同一の密度指数試験にかけた。そのデータもまた表Ⅱに報告されている。表中 php はポリオール100部当りの部数を意味する。

-37-

1. ポリイソシアネートを風袋測定した10オンス紙製カップに秤取し(付着物に対する許容を行なり)、そして残りの成分を秤取しそして混合する間このカップを横においておいた。

2. ポリオールマスターバッチを100gポリオールを与えるような適正量を1クオート容の未処理紙カップ中に秤取した。

3. 10gの2-(2',2'-ビス(ヒドロキシメチル)-3-プロモプロピル)-5,5-ビス(プロメチル)-2-オキサ-1,3,2-ジオキサホスホリナンを次いで同一の1クオートカップに秤取した。

4. その1クオートカップの内容を1000rpmで5秒間混合した。

5. 次いでポリイソシアネートを加え、そして1000rpmの撹拌を10秒間つづけた。

-36-

表 Ⅱ

燃 料 化 剤	負荷水準 php	O.I. %
対 照	0	21
表1の化合物3	10	23.5
	20	24.5
表1の化合物1	30	24.0

例 4

トルエン2,4-および2,6-ジイソシアネート(80/20)混合物、タイプI(本明細書では以後TDIと呼称される)を、6成分までの同時添加用に修正されたマーチンスイーフ・モダーン・モジュール型3Aクレタンフォーム装置の第一タンクに仕込んだ。表1の可燃剤化合物3(0.5g)を10gのポリオール(Pluracol GP 3030の商品名のポリオール、BASF ワイアンドット社製、約3000の分子量および約56のヒドロキシル数を有するポリプロピレングリ

-38-

コール)と第二タンク中で混合した。オクタン酸第一錫触媒(T-9の商品名の触媒、エム・アンド・テイー・ケミカルズ社製品)を第三のタンク中に入れた。第四のタンクにはシリコーン表面活性剤(L-540の商品名の表面活性剤、ユニオン・カーバイド社製品)を入れた。水/トリエチレンジアミン(Dabco 33LV)混合物〔3.0/(0.20~0.40)〕を第5のタンクに加えた。Dabco 33LVはフワドリー・プロセス・アンド・ケミカル・コンパニーは33%のジブロピレングリコール中のトリエチレンジアミンの溶液である。前記のすべての成分を前以つて定めた速度で、同時に釜に吸み入れ、そして次の割合で3000rpmで回転するサイズ3のビンタイプミキサーを使用して混合した。

成 分	重 量 部
表1の可燃作用化合物系3	5

- 39 -

記フォームと同一の試験に付した。得られたデータもまた表3に報告されている。

表 Ⅱ

成形ウレタンフォームの可燃性

可燃剤負荷水準	対 照	5 phr	10 phr
MV88 302 10/分 ^(a)			
初 期	合格、398	合格、0	合格、0
経時後(b)	ND (d)	合格、0	合格、0
経時後(c)	合格、35	合格、0	合格、0

(注) (a) MV88 302 は運輸局自動車安全基準302の略称である。

(b) ASTM-D-1564に当る経時、乾燥140°C、2.2時間。

(c) FBMS-TM 10-12 に当る経時、セネラル・モーターズ・コーポレーション。

(d) NDは測定されなかつたことを意味する。

- 41 -

ポリオール	100
シリコーン表面活性剤	1.0 ~ 1.5
トリエチレンジアミン	0.40 ~ 0.42
オクタン酸第一錫触媒	0.10 ~ 0.18
水	3.0
TDI	103 ~ 105

この混合物を、混合工程の間に14'×14'×6'のアドストロムボール紙箱中に落した。フォームが完全な高さとなつた時点でそれを210°~220°の送風オープン中で30分間硬化化(ポストキュア)させた。

フォームを少なくとも7日間放置した後、そのフォームを次いで表Ⅱに記載の数の試験に付した。

同一操作を使用して異つた負荷水準の他のフォームを形成した。これらのフォームもまた前

- 40 -

例 5

600gのポリスチレンおよび樹脂100部当り25部(phr)の表Ⅰの化合物系1の可燃剤を270gのメチレンクロリドおよび60gのヘキサン中に溶解した溶液を製造した。前記溶液に3gのジクミルパーオキサイドを可燃化相乗剤として加えた。この混合物をポリエチレン皿に注ぎ、そしてメチレンクロリドを空気中で蒸発せしめた。次いでこの成形物を蒸気を通して粗製フォームを生成させた。次いでこのフォームを試験に付するために充分な適当な大きさの試料に切つた。それから得られたデータは表Ⅱに報告されている。

異つた可燃剤負荷水準を有するポリオールのその他の試料を製造した。これらの試料を同一の模式で試験した。得られた結果もまた表Ⅱに記載されている。炭素指数はASTM-D-2863-

- 42 -

74 により試験された。

表 II

融 化 剤	負荷水量 (phr)	O.I. %
対 照	0	19.5
表 I の化合物 1	2.5	23.5
	5.0	25.5

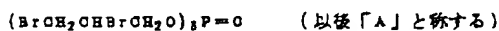
表 II および表 III に明白に示されているように、本発明の範囲内の化合物例えば 2 - (2',2'-ビス (ヒドロキシメチル) - 3'-ブromopropoxy) - 5,5 - ビス (ブロモメチル) - 2 - オキサ - 1,3,2 - ジオキサホスホリナンおよび 2 - (2',2'-ビス (ブロモメチル) - 3'-ヒドロキシプロポキシ) - 5,5 - ビス (ブロモメチル) - 2 - オキサ - 1,3,2 - ジオキサホスホリナンは、それぞれ成形ウレタンフォームにより例示されるポリウレタン中および結晶性フォーム化ポリステレンにより例示されるステレン重合体

- 63 -

- ビス (ブロモメチル) - 2 - オキサ - 1,3,2 - ジオキサホスホリナンおよび 2 - (2',2'-ビス (ヒドロキシメチル) - 3'-ブromopropoxy) - 5,5 - ビス (ブロモメチル) - 2 - オキサ - 1,3,2 - ジオキサホスホリナンもまたそれぞれポリウレタンおよびステレン重合体中において優れた融解作用効果を示す。

例 6

特定化合物のハロゲン置換基に対するヒドロキシル基の無差別置換が前記化合物の物理的性質において望ましい低下を招来すること、そして化合物の物理的性質に有意に悪影響を及ぼすことをなしに特定化合物の前記ハロゲン置換基に対して前記ヒドロキシル基を置換するためには高圧の発明技術が要求されることを示すために、次の化合物が製造または入手された。

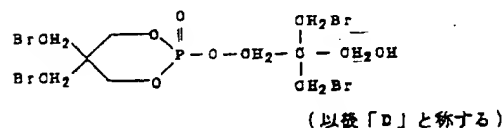
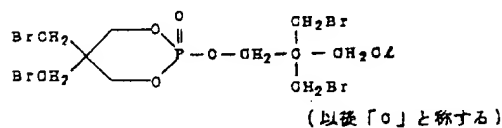
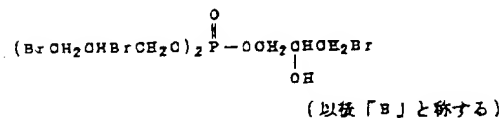


- 64 -

特開 昭52-89685 (12)

中で優れた融解効果を有している。ポリウレタンおよびポリステレン中でこれら優れた融解効果を示す式 I の範囲内の融解剤の例としては、2 - (2',2'-ビス (クロロメチル) - 3'-ヒドロキシプロポキシ) - 5,5 - ビス (クロロメチル) - 2 - オキサ - 1,3,2 - ジオキサホスホリナン、2 - (2',2'-ビス (ヒドロキシメチル) - 3'-クロロプロポキシ) - 5,5 - ビス (クロロメチル) - 2 - オキサ - 1,3,2 - ジオキサホスホリナン、2',2'-ビス (ヒドロキシメチル) - 1',3'-ビス (5,5 - ビス (ブロモメチル) - 2 - オキサ - 1,3,2 - ジオキサホスホリナン) プロパンおよび 2',2'-ビス (ヒドロキシメチル) - 1',3'-ビス (5,5 - ビス (クロロメチル) - 2 - オキサ - 1,3,2 - ジオキサホスホリナン) プロパンがあげられる。2 - (2',2'-ビス (ブロモメチル) - 3'-ヒドロキシプロポキシ - 5

- 64 -



化合物 A たるトリス (2,3 - ジブromopropyl) ホスフェートは周知の市販融解剤である。この例に対しては、FireMaster LV-T23P の商品名のトリス (2,3 - ジブromopropyl) ホスフェート (ミシガン・ケミカル・コーポレーション製品) が使用された。

化合物 B たるビス (3,2 - ジブromopropyl)

- 65 -

- (3-プロモ-2-ヒドロキシプロピル) ホスフェートは次のようにして製造された。冷却器、攪拌機、温度計および滴下漏斗を付した500ccの三頸フラスコ中に、155gのビス(2,3-ジプロモプロピル) 磷酸(酸価100)を入れた。エビプロモヒドリン(365g)を加熱反応が50℃に保持されるような速度で加えた。1時間の添加の後、このフラスコを次いで60℃で更に1時間加熱した。次いでこの物質をpH8になるまで水性アンモニアで洗いそして水洗した。白濁な黄色液体が得られた(138g、79%収量)。減圧下に乾燥後、その生成物は次の分析値を有していた。 $C_{18}H_{16}Br_5O_5P$ に対する計算値 48.2%、元素分析値 61.58%。

化合物Dたる2-(2',2'-ビス(プロモメチル)クロロプロポキシ)-5,5-ビス(プロモメチル)-2-オキサ-1,3,2-ジオキサホス

-67-

ラー化し、再過しそして120℃で6時間乾燥させると150°~152℃の融点を有する白色固体1024g(79%収量)が得られた。

$C_{18}H_{16}Br_4O_6P$ としての計算値 Br 54.3%、Cl 6.04%、元素分析値 Br 54.34%、Cl 7.03%。

化合物Dは前記例1に従って製造された。

前記化合物A、B、CおよびDの熱安定性は、「インストラクシヨン・マニュアル990、サーマル・アナライザー・アンド・モジュラス」の「サーモグラビメトリック・アナライザー」セクション9-951(イー・アイ・デュポン・ド・ネモアース・アンド・コンパニー)に記載の方法に従って測定された。酸収の属つた重量損失におけるこの4種の化合物の熱重量分析(TGA)の結果は図Vに示されている。

-58-

ホリナンは次のようにして製造された。ジプロモネオペンテルグリコール(576g)を600gのメチレンクロリドに溶解させそして氷中で10℃に冷却した。三塩化磷(22モル)を6分間かけて加えた。吸熱反応が起つて0℃以下に冷却された。氷浴を除去しそして温度を徐々に35℃に(3時間にかたつて)上昇せしめた。10℃に再び冷却した後、167gの塩素をその温度を35℃以下に保つような効率のよい冷却を行ないつつ加えた。塩素添加には1.5時間を経た。メチレンクロリドを真空中に除去し、そして700ccのトルエンを加えた。酸化マグネシウム(25g)および576gのジプロモネオペンテルグリコールを加え、そしてこの混合物を90℃に加熱した。この混合物を7.5時間この温度に保ち、冷却しそして再過した。得られた白色固体を500ccの冷トルエンに再ス

-68-

化合物	TGAの变化%			
	重量变化の生じた温度(℃)		TOA变化(℃)	
	A	B	C	D
5%重量損失	260	95	255	247
25%重量損失	288	147	298	306
50%重量損失	306	205	317	335
			B-A	D-C
			-165	-8
			-141	+8
			-101	+16
			(B-A)/A × 100%	(D-C)/C × 100%
			-63	-3
			-49	+3
			-33	+5

-80-

2 - (2',2' - ビス (ブロモメチル) - 3 - ヒドロキシプロポキシ) - 5,5 - ビス (ブロモメチル) - 2 - オキサ - 1,3,2 - ジオキサホスホリナンと同様に、本発明の範囲内の他の離燃剤例えば 2 - (2',2' - ビス (クロロメチル) - 3' - ヒドロキシプロポキシ) - 5,5 - ビス (クロロメチル) - 2 - オキサ - 1,3,2 - ジオキソホスホリナン、2 - (2',2' - ビス (ヒドロキシメチル) - 3' - ブロモプロポキシ) - 5,5 - ビス (ブロモメチル) - 2 - オキサ - 1,3,2 - ジオキサホスホリナン、2 - (2',2' - ビス (ヒドロキシメチル) - 3' - クロロプロポキシ) - 5,5 - ビス (クロロメチル) - 2 - オキサ - 1,3,2 - ジオキサホスホリナン、2',2' - ビス (ヒドロキシメチル) - 1',3' - ビス (5,5 - ビス (ブロモメチル) - 2 - オキサ - 1,3,2 - ジオキサホスホリナン) プロパンおよび 2',2' - ビス (ヒド

ロキシメチル) - 1',3' - ビス (5,5 - ビス (クロロメチル) - 2 - オキサ - 1,3,2 - ジオキサホスホリナン) プロパンもそれらのハロゲンまたは水素、非ヒドロキシ置換同族体に対して匹敵しうる加水分解安定性および熱安定性を有している。

表 V は明らかに化合物のハロゲン原子に対する無差別的ヒドロキシル置換が変性されたヒドロキシル置換化合物の熱安定性の顕著な減少を生ずることを示している。A および B の一組および C および D の一組の間の唯一の相違点はヒドロキシル基である。従つて、C および D の一組の間の熱安定性の差は、A および B の一組の間の熱安定性の実質的差と同一程度のものであると期待される。しかしながら表 V に示したように、化合物 D の熱安定性は化合物 C の熱安定性に非常に似ており、そしてある場合にはこれ

- 51 -

- 52 -

より良好でさえもある。従つて、高価の発明的技術の使用によつて、ハロゲン原子に対するヒドロキシル基置換を行ないそしてなお非ヒドロキシル含有化合物の基本的物理的性質を保持させておくことが可能であつた。本発明技術の総合的結果は互合体組中に反応的に結合できそしてそれによつて移動および互合体組成物の離燃性損失を減少させることのできる反応性離燃剤を製造することがここに可能となつた。この結果は長い間探求されてきたものであり、離燃剤技術において非常に所望されていたものである。

本明細書の開示に基づいて、多くの応用を当業者はなしうるであろう。これらは本発明の範囲内として理解されるべきである。

特許出願人 イシガン・ケミカル・コーポレーション

代理人 弁理士 山下 白

- 53 -

-1028-